

(21)申請案號：100137775

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)**H01M10/056 (2010.01)*

(30)優先權：2010/12/28 日本

2010-293794

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

國立大學法人三重大學 (日本) MIE UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：新明健一 SHINMEI, KENICHI (JP)；加納正史 KANO, MASASHI (JP)；達沙那
亞基 阿魯提格貝 雷希卡 DASANAYAKE ALUTHGE, RASIKA (LK)；瓶子克
HEISHI, MASARU (JP)；伊藤敬人 ITOH, TAKAHITO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 39 頁

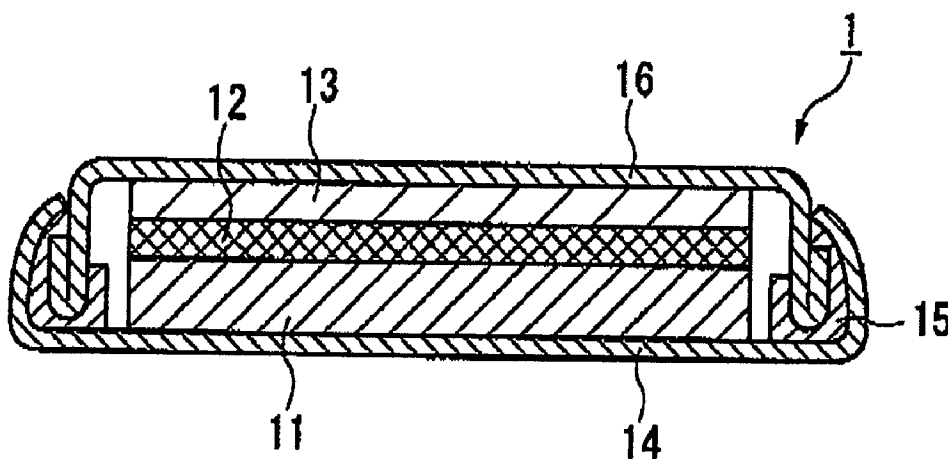
(54)名稱

鋰離子二次電池

LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明係一種鋰離子二次電池，其特徵在於：其係於能可逆地導入及釋放鋰離子之正極及負極間配置有電解質膜者，且上述電解質膜係使用調配有(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑而成之電解質而得者。



1：鋰離子二次電池

11：正極

12：電解質膜

13：負極

14：盒體

15：絕緣性墊片

16：蓋

(21)申請案號：100137775

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)**H01M10/056 (2010.01)*

(30)優先權：2010/12/28 日本

2010-293794

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

國立大學法人三重大學 (日本) MIE UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：新明健一 SHINMEI, KENICHI (JP)；加納正史 KANO, MASASHI (JP)；達沙那
亞基 阿魯提格貝 雷希卡 DASANAYAKE ALUTHGE, RASIKA (LK)；瓶子克
HEISHI, MASARU (JP)；伊藤敬人 ITOH, TAKAHITO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 39 頁

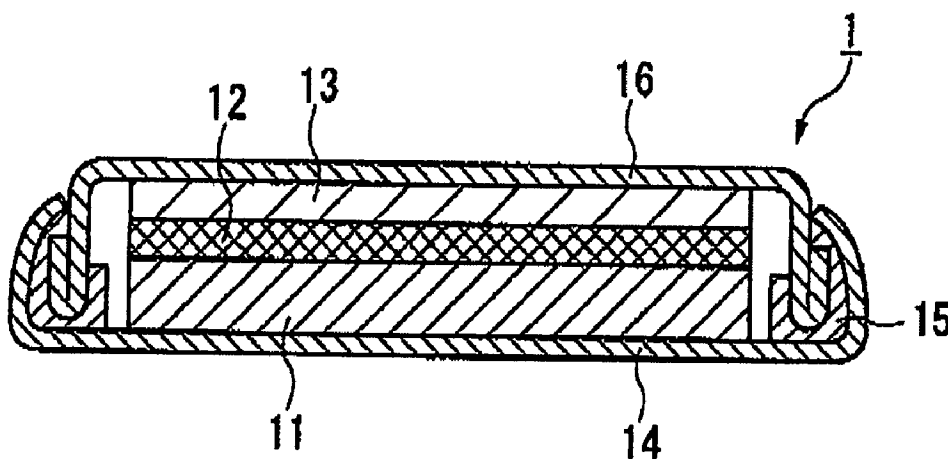
(54)名稱

鋰離子二次電池

LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明係一種鋰離子二次電池，其特徵在於：其係於能可逆地導入及釋放鋰離子之正極及負極間配置有電解質膜者，且上述電解質膜係使用調配有(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑而成之電解質而得者。



1：鋰離子二次電池

11：正極

12：電解質膜

13：負極

14：盒體

15：絕緣性墊片

16：蓋

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子二次電池。本申請案係基於2010年12月28日於日本申請之日本專利特願2010-293794號並主張優先權，其內容引用於此。

【先前技術】

鋰離子二次電池與鉛蓄電池、鎳氫電池相比，具有能量密度及電動勢較高之特徵，因此廣泛用作要求小型、輕量化之行動電話或筆記型電腦等之電源。並且，該等鋰離子二次電池中，使用使鋰鹽溶解於有機溶劑之非水系電解液作為電解質者已成為主流。

然而，使用非水系電解液之二次電池具有伴隨著揮發擴散或漏液之充放電循環壽命特性降低的可能性、或因自負極向正極方向成長之枝晶之析出所引起的內部短路之危險性，最壞的情況會導致著火事故。近年來，期待使用鋰離子二次電池作為蓄電用之大型定置用電源或電動汽車用之電源，並且強烈期望更高能量密度化及安全性之提高。

因此，規劃利用固體或凝膠狀者作為電解質之體系，並積極地進行研究。藉由使用該等電解質，而防止電解液之揮發擴散或漏液，因此可提高作為電池的可靠性、安全性。進而，由於容易將電解質本身進行薄膜化、積層化，因此期待製程性之提高及封裝之簡化。

上述凝膠狀電解質中，例如使用聚偏二氟乙烯等氟系聚合物、聚(甲基)丙烯酸甲酯等聚丙烯酸系聚合物。

並且，作為與該等聚合物併用之鋰鹽，例如可列舉：六氟化磷酸鋰(LiPF_6)、四氟化硼鋰(LiBF_4)、雙(三氟甲磺基)磺亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、六氟化磷酸鋰(LiPF_6)、過氯酸鋰(LiClO_4)、四氟化硼鋰(LiBF_4)、三氟化甲磺酸鋰(LiCF_3SO_3)、六氟化銻酸鋰(LiSbF_6)、六氟化砷酸鋰(LiAsF_6)、四苯基硼酸鋰($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)等。

鋰離子二次電池中，要求鋰鹽具有化學穩定性及熱穩定性高、低成本等特性，但滿足該等全部的要求係非常困難。例如存在以下問題：市售品之電池中所使用之 LiPF_6 之熱穩定性低、且易水解，又， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 之成本較高。

上述中，提出將高分子中之陰離子性官能基形成鋰鹽，並將具有聚合物基質與鋰鹽之兩種功能的高分子複合物(聚陰離子型鋰鹽)應用於鋰離子二次電池之方法(參照專利文獻1及2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平10-050345號公報

[專利文獻2]日本專利特開2006-318674號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

但是，先前的聚陰離子型鋰鹽之鋰離子之解離度未必充分，而期望開發具有充分的電池性能之鋰離子二次電池。

本發明係鑒於上述情況而完成者，其目的在於提供一種

使用聚陰離子型鋰鹽之具有充分的電池性能之鋰離子二次電池。

[解決問題之技術手段]

為了解決上述問題，本發明提供一種鋰離子二次電池，其特徵在於：其係於能可逆地導入及釋放鋰離子之正極及負極間配置有電解質膜者，且上述電解質膜係使用調配有(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑而成之電解質而得者。

本發明之鋰離子二次電池較佳為，上述(B)硼化合物為選自由三氟化硼烷醚錯合物及三氟化硼醇錯合物所組成之群中之一種以上。

本發明之鋰離子二次電池較佳為，上述(A)聚陰離子型鋰鹽為選自由聚羧酸鋰鹽及聚磺酸鋰鹽所組成之群中之一種以上。

本發明之鋰離子二次電池較佳為，上述(A)聚陰離子型鋰鹽為選自由聚(2-丙烯鹽胺-2-甲基-1-丙磺酸鋰)、聚(苯乙烯磺酸鋰)、聚(乙烯磺酸鋰)、聚(全氟磺酸鋰)、聚((甲基)丙烯酸鋰)、聚順丁烯二酸鋰、聚反丁烯二酸鋰、聚黏康酸鋰、聚己二烯酸鋰、聚(丙烯腈-丁二烯-丙烯酸鋰)共聚物、聚(丙烯酸第三丁酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸鋰)共聚物、聚(乙烯-丙烯酸鋰)共聚物及聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸鋰)共聚物所組成之群中之一種以上。

本發明之鋰離子二次電池中，上述電解質可進而調配(D)基質聚合物。

本發明之鋰離子二次電池較佳為，上述(D)基質聚合物為選自由聚醚系聚合物、氟系聚合物、聚丙烯酸系聚合物、聚丙烯腈、聚磷腈及聚矽氧烷所組成之群中之一種以上。

本發明之鋰離子二次電池較佳為，上述(D)基質聚合物為選自由聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟化丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-六氟化丙酮共聚物、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚磷腈及聚矽氧烷所組成之群中之一種以上。

本發明之鋰離子二次電池較佳為，上述(C)有機溶劑為選自由碳酸酯化合物、內酯化合物及砜化合物所組成之群中之一種以上。

本發明之鋰離子二次電池較佳為，上述(C)有機溶劑為選自由碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯及環丁砜所組成之群中之一種以上。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種使用聚陰離子型鋰鹽之具有充分的電池性能之鋰離子二次電池。

本發明之電解質膜例如在應用於鋰離子二次電池時表現出所要求的在室溫下為 1.5×10^{-4} S/cm以上之較高的離子傳導度。進而藉由調節調配，而表現 1.0×10^{-3} S/cm以上之較高的離子傳導度。

進而，本發明之電解質膜例如在25℃下表現出較佳為

0.3以上、更佳為0.5以上之極優異的鋰離子之遷移數。

如上所述，本發明之電解質膜對凝膠電解質表現出同等的離子傳導度，且鋰離子之遷移數亦優異。因此，例如在應用於鋰離子二次電池時，會促進充放電時的鋰離子之移動，另一方面，會抑制其抗衡陰離子之移動，因此即便進行大電流之充放電，亦可抑制電極上之陰離子之濃度分極，並抑制因電阻增大所引起的電池性能之降低。又，本發明之電解質膜大體上為凝膠狀，可抑制伴隨著電解液之揮發擴散或漏液的充放電循環壽命特性之降低、內部短路，因此可實現高能量密度化，且安全性較高。進而，由於容易實現電解質膜之薄膜化及積層化，因此可實現製程性之提高及封裝之簡化。

【實施方式】

本發明之鋰離子二次電池之特徵在於：其係於能可逆地導入及釋放鋰離子之正極及負極間配置有電解質膜者，且上述電解質膜係使用調配有(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑而成之電解質而得者。

本發明之鋰離子二次電池藉由在電解質中併用(B)硼化合物，而(A)聚陰離子型鋰鹽之鋰離子之解離度較高，且離子傳導度優異，而具有充分的電池性能。

<電解質>

[(A)聚陰離子型鋰鹽]

(A)聚陰離子型鋰鹽並無特別限定，若為於聚合物結構中含有複數個陰離子部及與該陰離子部形成鹽之鋰陽離子

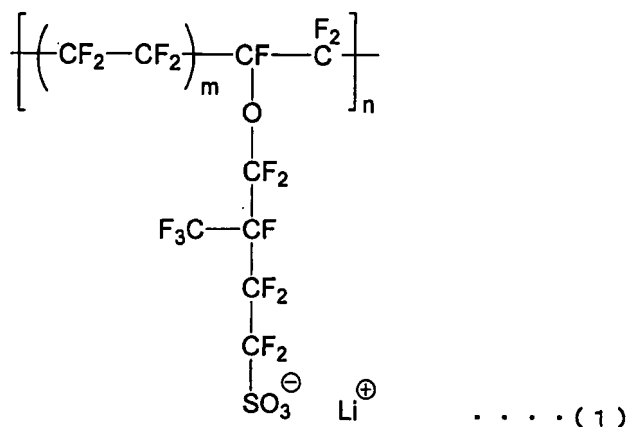
(鋰離子、 Li^+)者，則可較佳地使用任意者。作為較佳者，可例示包含複數個作為酸之鋰鹽的部位者，作為該酸，可例示羧酸及磺酸。

即，作為(A)聚陰離子型鋰鹽之較佳者，可例示聚羧酸鋰鹽及聚磺酸鋰鹽。

作為上述聚羧酸鋰鹽之較佳者，可例示：聚((甲基)丙烯酸鋰)、聚順丁烯二酸鋰、聚反丁烯二酸鋰、聚黏康酸鋰、聚己二烯酸鋰、聚(丙烯腈-丁二烯-丙烯酸鋰)共聚物、聚(丙烯酸第三丁酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸鋰)共聚物、聚(乙烯-丙烯酸鋰)共聚物、聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸鋰)共聚物。再者，本說明書中，「(甲基)丙烯酸」係指「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」之兩者。

作為上述聚磺酸鋰鹽之較佳者，可例示：聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鋰)、聚(苯乙烯磺酸鋰)、聚(乙烯磺酸鋰)、聚(全氟磺酸鋰)。作為聚(全氟磺酸鋰)，可例示聚(全氟烯烴磺酸鋰)、或下述通式(1)所示者。

[化1]



(式中，m及n分別獨立為1以上之整數。)

(A)聚陰離子型鋰鹽可單獨使用一種，亦可併用二種以上。在併用二種以上時，其組合及比率根據目的進行適當選擇即可。

本發明中，(A)聚陰離子型鋰鹽較佳為選自由聚羧酸鋰鹽及聚磺酸鋰鹽所組成之群中之一種以上。

(A)聚陰離子鋰鹽可單獨使用一種，亦可併用不與聚陰離子型鋰鹽相當之鋰鹽。作為該等鋰鹽，具體而言，例如可例示：雙(三氟甲磺基)磺亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、六氟化磷酸鋰(LiPF_6)、過氯酸鋰(LiClO_4)、四氟化硼鋰(LiBF_4)、三氟化甲磺酸鋰(LiCF_3SO_3)、六氟化銻酸鋰(LiSbF_6)、六氟化砷酸鋰(LiAsF_6)、四苯基硼酸鋰($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)。

在併用二種以上時，其組合及比率根據目的進行適當選擇即可。

(A)聚陰離子型鋰鹽之調配量並無特別限定，根據其種類進行適當調節即可，通常較佳為，以(A)聚陰離子型鋰鹽中之鋰原子之莫耳濃度($[(\text{A})\text{聚陰離子型鋰鹽中之鋰原子之莫耳數}]/[(\text{C})\text{有機溶劑之體積}]$)較佳為0.1~6 mol/L、更佳為0.2~3 mol/L之方式調節調配量。藉由為此種範圍，而鋰離子二次電池會表現出更優異之電池性能。

[(B)硼化合物]

(B)硼化合物並無特別限定，作為較佳者，具體可例示：三氟化硼二甲醚錯合物($\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$)、三氟化硼二乙醚錯合物($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、三氟化硼二第三丁醚錯合物

($\text{BF}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{C})_2$)、三氟化硼第三丁基甲醚錯合物($\text{BF}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{C})(\text{CH}_3)$)、三氟化硼四氫呋喃錯合物($\text{BF}_3\text{OC}_4\text{H}_8$)等三氟化硼烷醚錯合物；三氟化硼乙基胺錯合物($\text{BF}_3\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$)、三氟化硼哌啶錯合物($\text{BF}_3\text{NC}_5\text{H}_{11}$)等三氟化硼烷基胺錯合物；三氟化硼甲醇錯合物(BF_3HOCH_3)、三氟化硼丙醇錯合物($\text{BF}_3\text{HOC}_3\text{H}_7$)、三氟化硼苯酚錯合物($\text{BF}_3\text{HOC}_6\text{H}_5$)等三氟化硼醇錯合物；三氟化硼二甲硫醚錯合物($\text{BF}_3\text{S}(\text{CH}_3)_2$)等三氟化硼硫醚錯合物。

推測(B)硼化合物具有在電解質膜中之(A)聚陰離子型鋰鹽中促進鋰離子自陰離子部解離，而使電解質膜之離子傳導度及鋰離子之遷移數提高的功能。此處，「鋰離子之遷移數」係指「全部離子傳導度中鋰離子之離子傳導度之比率」，例如於鋰離子二次電池之電解質膜中，較佳為接近1之程度。

(B)硼化合物可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

在併用二種以上時，其組合及比率根據目的進行適當選擇即可。

本發明中，(B)硼化合物較佳為選自由三氟化硼烷醚錯合物及三氟化硼醇錯合物所組成之群中之一種以上。

(B)硼化合物之調配量並無特別限定，根據(B)硼化合物或(A)聚陰離子型鋰鹽之種類進行適當調節即可。通常較佳為， $[(\text{B})\text{硼化合物之調配量}(\text{莫耳數})]/[(\text{A})\text{聚陰離子型鋰鹽中之鋰原子之莫耳數}]$ 之莫耳比較佳為0.3以上，更佳為0.7以上。藉由為此種範圍，而鋰離子二次電池會表現出

更優異之電池性能。又，上述莫耳比之上限值只要不妨礙本發明之效果，則並無特別限定，較佳為2，更佳為1.5。

[(C)有機溶劑]

(C)有機溶劑並無特別限定，作為較佳者，具體可例示：碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸伸乙烯酯等碳酸酯化合物； γ -丁內酯等內酯化合物；甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯等羧酸酯化合物；四氫呋喃、二甲氧基乙烷等醚化合物；乙腈等腈化合物；環丁砜等砜化合物。

(C)有機溶劑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。在併用二種以上時，其組合及比率根據目的進行適當選擇即可。

[(D)基質聚合物]

本發明中較佳為，上述電解質係除了(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑以外，進而調配(D)基質聚合物而成者。

(D)基質聚合物並無特別限定，可適當使用於固體電解質領域中公知者。

作為(D)基質聚合物之較佳者，具體可例示：聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等聚醚系聚合物；聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟化丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-六氟化丙酮共聚物、聚四氟乙烯等氟系聚合物；聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚丙烯醯胺、含氧化乙烯單元之聚丙烯酸酯等聚丙烯酸系聚合物；聚丙烯腈；聚

磷腈；聚矽氧烷。

(D)基質聚合物可單獨使用一種，亦可併用二種以上。在併用二種以上時，其組合及比率根據目的進行適當選擇即可。

(D)基質聚合物之調配量並無特別限定，根據其種類進行適當調節即可，調配成分之總量中(D)基質聚合物所佔之調配量較佳為2~50質量%。藉由為下限值以上，電解質膜之膜強度會進一步提高，藉由為上限值以下，鋰離子二次電池會表現出更優異之電池性能。

調配有(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑、根據需要之(D)基質聚合物而成之電解質係，表現出與凝膠電解質同等之離子傳導度，且鋰離子之遷移數亦優異之電解質膜、及適合製造該電解質膜之電解質。

又，上述電解質藉由組合使用(B)硼化合物而實現優異之離子傳導度與鋰離子之遷移數。

又，本發明之鋰離子二次電池中，含有(E)雙(草酸)硼酸鋰(以下亦簡記為「LiBOB」。)之液體可與電極之表面接觸。

[(E) LiBOB]

本發明之電解質中，在調配成分之總量中(E) LiBOB所佔之比率較佳為0.2~13質量%，更佳為0.5~10質量%。藉由為下限值以上，而鋰離子二次電池之循環特性會進一步提高。又，藉由為上限值以下，而可獲得抑制電解質中(E) LiBOB析出之更高的效果，並且鋰離子之傳導變得更順

利，而可獲得更優異之電池性能。

上述液體與正極及負極之任一極或兩極之表面，但較佳為至少與負極接觸。上述液體所接觸之電極於其表面或內部保持(E) LiBOB，而於電極表面形成源自(E) LiBOB之穩定的表面層，其結果藉由即便充放電時亦不會破壞的該表面層來保護電極表面，從而提高鋰離子二次電池之循環特性。

含有(E) LiBOB之液體較佳為含有(E) LiBOB之溶液，上述液體中之(E) LiBOB之濃度較佳為0.1~0.9 mol/L，更佳為0.2~0.7 mol/L。藉由為此種範圍，可使提高循環特性所需要的(E) LiBOB更容易與電極表面接觸。

上述液體之溶劑成分並無特別限定，可為與上述(C)有機溶劑相同者。

本發明之鋰離子二次電池藉由含有(E) LiBOB之液體與電極之表面接觸，而可反覆多次進行充放電，從而循環特性優異。又，電解質中，藉由將(A)鋰鹽與(B)硼化合物併用，即便反覆進行充放電亦具有充分之性能。

與上述電極之表面接觸之上述液體之量較佳為，將載置於上述電極之表面上之(E) LiBOB之量調節為 $5 \times 10^{-3} \sim 130 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ ，更佳為調節為 $10 \times 10^{-3} \sim 80 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ 。藉由為下限值以上，鋰離子二次電池之循環特性會進一步提高。又，藉由為上限值以下，鋰離子之傳導變得更順利，而獲得更優異之電池性能。

使上述液體與電極之表面接觸之方法，自公知之方法中

進行適當選擇即可，可例示：將上述液體滴加至電極之表面之方法、或塗佈之方法等。

接觸之上述液體較佳為使其乾燥，乾燥可於常壓下及減壓下之任一環境下進行。乾燥溫度及乾燥時間可任意調節。

[(F)其他成分]

本發明之電解質除了(A)鋰鹽、(B)硼化合物、及(C)有機溶劑、以及根據需要之(D)基質聚合物及(E) LiBOB以外，在不妨礙本發明之效果之範圍內，可調配(F)其他成分。作為上述(F)其他成分，可例示無機填料、塑化劑。

上述無機填料並無特別限定，作為較佳者，具體可例示：氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鈦(TiO_2)、二氧化矽(SiO_2)、鈦酸鋇、中孔性二氧化矽。

無機填料之調配量並無特別限定，根據其種類等進行適當調節即可。通常較佳為[無機填料之調配量(質量)]/[調配成分之總量(質量)]之質量比為0.02~0.3。藉由為此種範圍，電解質膜可不依存於溫度而表現出更優異之離子傳導度。

無機填料之調配量可多於上述上限值，但以如上述範圍之少量亦可獲得充分之效果。

無機填料可單獨使用一種，亦可併用二種以上。在併用二種以上時，其組合及比率根據目的進行適當選擇即可。

上述塑化劑並無特別限定，作為較佳者，具體可例示：二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚等寡

氧化乙烯。

塑化劑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。在併用二種以上時，其組合及比率根據目的進行適當選擇即可。

塑化劑之調配量並無特別限定，根據其種類等進行適當調節即可。例如，相對於調配成分之總量，可設為1~20質量%左右之調配量。

[電解質之製造方法]

上述電解質可藉由調配(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑、以及根據需要不與該等相當之其他成分而製造。

在各成分之調配時，較佳為添加該等成分，藉由各種方法充分混合。又，在接著製造後述之本發明之電解質膜時，可進一步添加此時使用之有機溶劑，將所得之組合物一次性混合。

各成分可依序添加並混合，亦可將所有成分添加後進行混合，只要將調配成分均勻地溶解或分散即可，各成分之調配時之添加順序、溫度、時間等各條件可根據調配成分之種類而任意調節。

上述各成分之混合方法並無特別限定，例如應用使用攪拌子、攪拌翼、球磨機、攪拌器、超音波分散機、超音波均質器、自公轉混合機等之公知的方法即可。

混合溫度、混合時間等混合條件根據各種方法進行適當設定即可，通常混合時之溫度較佳為15~60℃，混合時間較佳為0.5~36小時。

[二次電池之製造方法]

可使用上述聚陰離子型電解質膜，藉由通常之製造方法（夾持於正極與負極之間而成形）方法進行製造。進而，亦可將上述電解質直接塗佈於電極上。藉由於電極上形成固體電解質膜，而分隔件或不織布變得不需要，因此會導致能量密度等之提高及低成本化。此時，通常可隨後添加電解液。

<電解質膜>

本發明中之電解質膜係使用上述電解質而得者。

上述電解質膜例如可藉由將上述電解質直接塗佈及乾燥而獲得，或者藉由在上述電解質膜上另外添加膜形成用有機溶劑，將混合所得之組合物塗佈及乾燥而製造。上述電解質或組合物較佳為流入至模具或容器中進行乾燥，並成型為所需要的形狀。

電解質中所添加之有機溶劑並無特別限定，例如較佳為可使調配成分之任一成分充分溶解或分散者，具體可例示：乙腈等腈系溶劑；四氫呋喃等醚系溶劑；二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑。該等有機溶劑例如較佳為使(B)基質聚合物溶解、或使(A)聚陰離子型鋰鹽分散者。

有機溶劑添加後之混合方法可與電解質製造時之上述混合方法相同，混合時較佳為使(A)聚陰離子型鋰鹽充分地分散，在調配(B)基質聚合物時，較佳為使其完全溶解。

作為上述模具或容器，可使用能將電解質膜成型為所需要之形狀者，例如較佳為聚四氟乙烯製者。

上述電解質或組合物之乾燥方法並無特別限定，例如應用使用乾燥箱、真空乾燥器、減壓乾燥機等之公知的方法即可。

<鋰離子二次電池>

本發明之鋰離子二次電池係於正極及負極間配置有上述電解質膜者，除了使用上述電解質膜以外，可採用與先前之鋰離子二次電池相同的構成。並且，根據需要可於正極及負極間進而設置分隔件。

上述正極係能可逆地導入及釋放鋰離子者，其材質並無特別限定，可例示：鈷酸鋰、鎳酸鋰、錳酸鋰、橄欖石型磷酸鐵鋰等過渡金屬氧化物，較佳為選自由該等材質所組成之群中之一種以上。

上述負極係能可逆地導入及釋放鋰離子者，其材質並無特別限定，可例示：金屬鋰、鋰合金、可吸藏及釋放鋰之碳系材料、金屬氧化物等，較佳為選自由該等材質所組成之群中之一種以上。

上述分隔件並無特別限定，可例示：高分子製微多孔性膜或不織布、玻璃纖維等，較佳為選自由該等材質所組成之群中之一種以上。

本發明之鋰離子二次電池之形狀並無特別限定，可調節成圓筒型、角型、圓片型、片型等各種形狀。例如將上述圓片型電池之一例的示意性剖面示於圖1。

圖中所示之鋰離子二次電池1為圓片型，於盒體14內依序積層正極電極11、凝膠電解質(電解質膜)12及負極電極

13，該積層體經由絕緣性墊片15，而由蓋16密封，而概略構成。但圖中所示之鋰離子二次電池不過表示本發明之一例，本發明並不受圖中所示者任何限定。

本發明之鋰離子二次電池可根據公知之方法而製造。例如於套手工作箱內或真空乾燥器內，於乾燥氣體環境下使用上述電解質膜及電極進行製造即可。

本發明之鋰離子二次電池藉由於上述電解質膜中，(B)硼化合物促進(A)聚陰離子型鋰鹽之鋰離子解離，而表現優異之離子傳導度，並具有充分的電池性能。

[實施例]

以下，藉由具體的實施例對本發明進行更詳細地說明。但本發明並不受以下所示之實施例任何限定。

(1)所使用之化學物質

以下表示本實施例中所使用之化學物質。

(A)聚陰離子型鋰鹽之原料

聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)(以下簡記為PAMPS)(15質量%水溶液、質量平均分子量2000000、Aldrich公司製造)

聚丙烯酸(以下簡記為PAA)(質量平均分子量5000、和光純藥工業公司製造)

氫氧化鋰·一水合物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)(Aldrich公司製造)

(B)硼化合物

三氟化硼二乙醚錯合物($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)(東京化成工業公司製造)

三氟化硼二第三丁醚錯合物($\text{BF}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{C})_2$)(Aldrich公司製造)

三氟化硼哌啶鎗($\text{BF}_3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$)(Aldrich公司製造)

(C)有機溶劑

碳酸乙二酯(以下簡記為EC)(Aldrich公司製造)

γ -丁內酯(以下簡記為GBL)(Aldrich公司製造)

碳酸丙二酯(以下簡記為PC)(Aldrich公司製造)

(D)基質聚合物

聚偏二氟乙烯-六氟化丙烯共聚物(以下簡記為PVdF-HFP)(Aldrich公司製造)

聚偏二氟乙烯(以下簡記為PVdF)(Aldrich公司製造)

聚氧化乙烯(以下簡記為PEO)(質量平均分子量6000000、Aldrich公司製造)

(E) LiBOB(CHEMTALL公司製造、純度97.4%)

(F)其他

四氫呋喃(以下簡記為THF)(脫水、Aldrich公司製造)

(2)(A)聚陰離子型鋰鹽之製備

• 聚(丙烯酸鋰)(以下簡記為PAA-Li)之製備

將PAA(10.0 g、138.8 mmol)量取至圓底燒瓶中，使其溶解於100 mL蒸餾水中。於其中緩慢滴加將 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5.99 g、139.5 mmol)溶解於60 mL蒸餾水中而得之溶液。於室溫下攪拌24小時後，使用旋轉蒸發器將溶液濃縮。將經濃縮之溶液緩慢滴加至500 mL甲醇中，將析出之固體再次藉由甲醇清洗，藉此獲得白色PAA-Li。

- 聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鋰)(PAMPS-Li)之製備

將PAMPS之15質量%水溶液(33.3 g、24.1 mmol)量取至圓底燒瓶中，於其中緩慢滴加將LiOH·H₂O(1.05 g、24.6 mmol)溶解於60 ml蒸餾水中而得之溶液。於室溫下攪拌24小時後，使用旋轉蒸發器將溶液濃縮。將經濃縮之溶液緩慢滴加至400 mL之2-丙醇中，將析出之固體再次藉由2-丙醇清洗，藉此獲得淡黃色PAMPS-Li。

(3) 鋰離子二次電池之製造

以下所示之實施例及比較例中之鋰離子二次電池(圓片型單元)之製造係自電解質膜之製作起全部在乾燥箱內或真空乾燥器內進行。

[實施例1]

<電解質膜之製造>

將PVdF-HFP之10質量% THF溶液(2.0 g)、上述(2)中所得之PAA-Li(0.136 g)、BF₃O(C₂H₅)₂(0.248 g)、EC及GBL之混合溶劑(EC/GBL=3/7(體積比))(1.80 g)量取至樣品瓶中，添加THF(2 mL)，於25℃下攪拌24小時。將特定量之所得溶液澆鑄於設置有聚烯烴不織布(空孔率76%)之聚四氟乙烯製培養皿(直徑7.5 cm)中。繼而，將上述培養皿移至真空乾燥器內，於其中以2 L/分鐘之流量流入乾燥氮氣並乾燥24小時，藉此獲得電解質膜。

<圓片型單元之製造>

將負極(寶泉股份有限公司製造)及正極(寶泉股份有限公司製造)沖裁成直徑16 mm之圓盤狀。又，將上述所得之電

解質膜沖裁成直徑17 mm之圓盤狀。將所得之正極、電解質膜及負極依序積層於SUS製電池容器(CR2032)內，繼而於負極上載置SUS製板(厚度1.5 mm、直徑16 mm)，並加蓋，藉此製造圓片型單元。

繼而，電解質可直接塗佈於電極上。藉此可於電極上形成固體電解質膜，而分隔件或不織布變得不需要。即，導致能量密度等之提高及低成本化。此時，通常可隨後添加電解液。

[實施例2]

將PVdF-HFP之10質量% THF溶液(2.0 g)、上述(2)中所得之PAA-Li(0.144 g)、 $(\text{BF}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{C})_2)$ (0.366 g)、EC及GBL之混合溶劑(EC/GBL=3/7(體積比))(1.80 g)量取至樣品瓶中，並添加THF(2 mL)，以下，以與實施例1相同之方法製造圓片型單元。

[比較例1]

將PVdF-HFP之10質量% THF溶液(2.0 g)、上述(2)中所得之PAA-Li(0.120 g)、EC及GBL之混合溶劑(EC/GBL=3/7(體積比))(1.80 g)量取至樣品瓶中，並添加THF(2 mL)，以下，以與實施例1相同之方法製造圓片型單元。

(4)電池性能之評價

將實施例1~5及比較例1之圓片型單元於25℃下以電流值3.0 mA(1 CA)充電到達4.2 V後，以恆定電壓充電直至電流值衰減至0.15 mA。然後，以電流值3.0 mA放電至2.7 V。

反覆進行此充放電循環，對各圓片型單元求出第10個循環之實際電容相對於理論電容之比($[\text{圓片型單元之第10個循環之實際電容(mAh)}]/[\text{圓片型單元之理論電容(mAh)}]$)，對電池性能進行評價。將結果示於表1。

[表 1]

	電解質之調配成分(g)				鋰離子二次電池之電容比
	(A)	(B)	(C)	(D)	
實施例1	PAA-Li (0.136)	$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.248)	EC/GBL=3/7(v/v) (1.8)	PVdF-HFP (0.2)	0.89
實施例2	PAA-Li (0.144)	$\text{BF}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{C})_2$ (0.366)	EC/GBL=3/7(v/v) (1.8)	PVdF-HFP (0.2)	0.88
比較例1	PAA-Li (0.120)	-	EC/GBL=3/7(v/v) (1.8)	PVdF-HFP (0.2)	- (無法充放電)

根據表1可明白，使用聚陰離子型鋰鹽、硼化合物、及有機溶劑之本發明之鋰離子二次電池具有充分的電池性能。

繼而，製作含有(E)LiBOB之液體與電極之表面接觸之鋰離子電池。

[實施例3]

<電解質膜之製造>

製備PVdF之10質量% THF溶液。又，將上述(2)中所得之PAA-Li(2.00 g)、及 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (3.64 g)與THF(14.36 g)混合，而製備PAA-Li及 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之THF溶液。

將PVdF之10質量% THF溶液(1.0 g)、PAA-Li及 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之THF溶液(0.682 g)、EC及GBL之混合溶劑(EC/GBL=3/7(體積比))(0.9 g)量取至樣品瓶中，於25℃下

攪拌24小時。將特定量之所得溶液澆鑄於聚四氟乙烯製培養皿(直徑5 cm)上。繼而，將上述培養皿移至真空乾燥器內，於其中以2 L/分鐘之流量流入乾燥氮氣並乾燥24小時，而將THF除去，藉此獲得電解質膜。將各成分之調配量示於表2。再者，所調配之(A)PAA-Li中之鋰原子之莫耳數(mmol)與表2中之(A)PAA-Li之莫耳數(mmol)相同。

<鋰離子二次電池之製造>

以下所示之實施例及比較例中之鋰離子二次電池(圓片型單元)之製造係自電解質膜之製作起全部於乾燥箱內或真空乾燥器內進行。

將負極(寶泉股份有限公司製造)及正極(寶泉股份有限公司製造)沖裁成直徑10 mm之圓板狀。又，將上述所製作之電解質膜沖裁成直徑17 mm之圓板狀。又，將LiBOB(0.4974 g)溶解於EC及GBL之混合溶劑(EC/GBL=3/7(體積比))(5 mL)，而製備濃度為0.5 mol/L之LiBOB溶液，使用滴管將LiBOB溶液5 μ L塗佈於負極之表面。繼而，將正極、上述所得之電解質膜、及塗佈有LiBOB溶液之負極，依序以負極之塗佈有LiBOB溶液之面與電解質膜接觸之方式，於SUS製電池容器(CR2032)內積層，進而於負極之未塗佈LiBOB溶液之面上載置SUS製板(厚度1.5 mm、直徑16 mm)，並加蓋，藉此製造圓片型單元。

[實施例4]

代替負極而於正極上塗佈LiBOB溶液，除此以外，以與實施例3相同之方法製造圓片型單元。

[比較例2]

不塗佈LiBOB溶液，除此以外，以與實施例3相同之方法製造圓片型單元。

<循環特性之評價>

將上述各實施例及比較例之圓片型單元於25℃下以電流值1 C充電至4.2 V後，以電流值1 C放電至2.7 V。反覆進行該充放電循環，求出相對於理論電容1.5 mA而可充放電至1.2 mA(理論電容之80%)為止之循環數。將結果示於表3。

[表 2]

	電解質膜中之調配成分(量)			
	(A)	(B)	(C)	(D)
實施例3	PAA-Li (68 mg) (0.87 mmol)	PVdF (100 mg)	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ (124 mg) (0.87 mmol)	EC/GBL (900 mg)
實施例4	PAA-Li (68 mg) (0.87 mmol)	PVdF (100 mg)	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ (124 mg) (0.87 mmol)	EC/GBL (900 mg)
比較例2	PAA-Li (68 mg) (0.87 mmol)	PVdF (100 mg)	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ (124 mg) (0.87 mmol)	EC/GBL (900 mg)

[表 3]

	(E)		循環數 (次)
	塗佈面	塗佈量 (mol/m ²)	
實施例3	負極	3.2×10 ⁻²	122
實施例4	正極	3.2×10 ⁻²	36
比較例2	-	-	20



根據上述結果可明白，藉由使用LiBOB，特別是於負極塗佈LiBOB之溶液，而可獲得使用新的鋰鹽之循環特性優異之鋰離子二次電池。又，鋰離子二次電池具有充分的充電特性。

[實施例 5]

<電解質膜之製造>

製備PVdF之10質量% THF溶液。又，將上述(2)中所得之PAA-Li(2.00 g)、及 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (3.64 g)與THF(14.36 g)混合，而製備PAA-Li及 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之THF溶液。

將PVdF之10質量% THF溶液(1.0 g)、PAA-Li及 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之THF溶液(0.682 g)、LiBOB(0.01 g)、EC及GBL之混合溶劑($\text{EC/GBL}=3/7$ (體積比))(0.9 g)量取至樣品瓶中，於25℃下攪拌24小時。將特定量之所得溶液澆鑄於聚四氟乙烯製培養皿(直徑5 cm)上。繼而，將上述培養皿移至真空乾燥器內，於其中以2 L/分鐘之流量流入乾燥氮氣並乾燥24小時，而將THF除去，藉此獲得電解質膜。將各成分之調配量示於表4。再者，表4中，「(E)比率(質量%)」表示「調配成分之總量中(E)LiBOB所佔之調配比率」。又，所調配之(A)PAA-Li中之鋰原子之莫耳數(mmol)與表4中之(A)PAA-Li之莫耳數(mmol)相同。

<鋰離子二次電池之製造>

將負極(寶泉股份有限公司製造)及正極(寶泉股份有限公司製造)沖裁成直徑10 mm之圓板狀。又，將上述所製作之電解質膜沖裁成直徑17 mm之圓板狀。將所得之正極、電

解質膜及負極依序於SUS製電池容器(CR2032)內積層，進而於負極上載置SUS製板(厚度1.5 mm、直徑16 mm)，並加蓋，藉此製造圓片型單元。

[實施例6~7、比較例3]

使各成分之調配量如表1所示，除此以外，以與實施例5相同之方法，製造電解質膜及圓片型單元。

<循環特性之評價>

將上述各實施例及比較例之圓片型單元於25℃下以電流值1 C充電至4.2 V後，以電流值1 C放電至2.7 V。反覆進行該充放電循環，而求出相對於理論電容1.5 mA而可放電至1.2 mA(理論電容之80%)為止之循環數。將結果示於表5。

[表 4]

	調配成分(量)				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
實施例5	PAA-Li (68 mg) (0.87 mmol)	PVdF (100 mg)	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ (124 mg) (0.87 mmol)	EC/GBL (900 mg)	LiBOB (10 mg) (0.05 mmol)
實施例6	PAA-Li (68 mg) (0.87 mmol)	PVdF (100 mg)	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ (124 mg) (0.87 mmol)	EC/GBL (900 mg)	LiBOB (30 mg) (0.16 mmol)
實施例7	PAA-Li (68 mg) (0.87 mmol)	PVdF (100 mg)	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ (124 mg) (0.87 mmol)	EC/GBL (900 mg)	LiBOB (80 mg) (0.41 mmol)
比較例3	PAA-Li (68 mg) (0.87 mmol)	PVdF (100 mg)	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ (124 mg) (0.87 mmol)	EC/GBL (900 mg)	-

[表 5]

	(E)比率 (質量%)	循環數 (次)
實施例5	0.8	32
實施例6	2.5	40
實施例7	6.3	45
比較例3	0	20

根據上述結果可明白，藉由使用LiBOB之新的電解質，可獲得循環特性優異之鋰離子二次電池。又，於任一實施例中，電解質膜中均未發現LiBOB析出，從而鋰離子二次電池具有充分的充放電特性，LiBOB之調配量越多，則循環特性越優異。

又，製作各種電解質膜並評價。以下表示其實施例及結果。

(B2)(A)聚陰離子型鋰鹽之製備

(B2-1)聚(丙烯酸鋰)(以下簡記為PAA-Li)之製備

將PAA(10.0 g、138.8 mmol)量取至圓底燒瓶中，使其溶解於100 mL之蒸餾水中。於其中緩慢滴加將LiOH·H₂O(5.99 g、139.5 mmol)溶解於60 ml蒸餾水而得之溶液。於室溫下攪拌24小時後，使用旋轉蒸發器將溶液濃縮。將經濃縮之溶液緩慢滴加至500 mL甲醇中，將析出之固體再次藉由甲醇進行清洗，藉此獲得白色PAA-Li。

(B2-2)聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鋰)(PAMPS-Li)之製備

將PAMPS之15質量%水溶液(33.3 g、24.1 mmol)量取至圓底燒瓶中，於其中緩慢滴加將LiOH·H₂O(1.05 g、24.6

mmol)溶解於60 ml蒸餾水而得之溶液。於室溫下攪拌24小時後，使用旋轉蒸發器將溶液濃縮。將經濃縮之溶液緩慢滴加至400 mL之2-丙醇中，將析出之固體再次藉由2-丙醇進行清洗，藉此獲得淡黃色PAMPS-Li。

(B3)電解質膜之製作

以下所示之實施例及比較例中之電解質膜之製作係全部於乾燥箱內或真空乾燥器內進行。

[實施例8]

<包含PEO、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作>

將PEO(0.50 g)、上述(B2-1)中所得之PAA-Li(0.018 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.032 g)、作為有機溶劑的EC及GBL之混合溶劑(EC:GBL=30:70(體積比))(0.52 g)量取至樣品瓶中，添加乙腈(12 mL)，於室溫下攪拌24小時。確認到PEO完全溶解於乙腈，PAA-Li充分地分散於溶液中後，將所得之分散液澆鑄於聚四氟乙烯製培養皿(直徑5.0 cm)中。繼而，將上述培養皿移至真空乾燥器內，於其中以2 L/分鐘之流量流入乾燥氮氣並乾燥24小時以上，藉此獲得電解質膜。將(A)聚陰離子型鋰鹽及(D)基質聚合物之總調配量與(C)有機溶劑之調配量之比($[(A)+(D)]:(C)$ (質量比))、以及[(B)硼化合物之調配量(莫耳數)]/[(A)聚陰離子型鋰鹽中之鋰原子之莫耳數]之莫耳比((B)/Li(莫耳比))示於表6。此種情形於以後之實施例及比較例中均相同。

[比較例4]

<包含PEO、PAA-Li之凝膠電解質膜之製作>

將 PEO(0.50 g)、上述(B2-1)中所得之 PAA-Li(0.018 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑(EC:GBL=30:70(體積比))(0.52 g)量取至樣品瓶中，添加乙腈(12 mL)後，以與實施例8相同之方法製作電解質膜。

[實施例9]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作(B1)>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% THF 溶液(2.0 g)、上述(B2-1)中所得之 PAA-Li(0.079 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.072 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑(EC:GBL=30:70(體積比))(1.12 g)量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃(2 mL)，於室溫下攪拌 48 小時。將特定量之所得溶液澆鑄於設置有聚烯烴不織布(空孔率 76%)之聚四氟乙烯製培養皿(直徑 7.5 cm)中。繼而，將上述培養皿移至真空乾燥器內，於其中以 2 L/分鐘之流量流入乾燥氮氣並乾燥 24 小時以上，藉此獲得電解質膜。

[實施例10]

<包含 PVdF-HFP、PAMPS-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% THF 溶液(2.0 g)、上述(B2-2)中所得之 PAMPS-Li(0.322 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.11 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑(EC:GBL=30:70(體積比))(2.09 g)量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃(2 mL)後，以與實施例9相同之方法製作電解質膜。

[比較例 5]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li 之凝膠電解質膜之製作>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% 四氫呋喃溶液 (2.5 g)、上述 (B2-1) 中所得之 PAA-Li (0.067 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑 (EC:GBL=30:70(體積比))(1.26 g) 量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃 (2 mL) 後，以與實施例 9 相同之方法製作電解質膜。

[實施例 11]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作 (B2)>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% 四氫呋喃溶液 (2.5 g)、上述 (B2-1) 中所得之 PAA-Li (0.086 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.016 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑 (EC:GBL=30:70(體積比))(1.0 g) 量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃 (2 mL) 後，以與實施例 9 相同之方法製作電解質膜。

[實施例 12]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作 (B3)>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% 四氫呋喃溶液 (2.5 g)、上述 (B2-1) 中所得之 PAA-Li (0.089 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.048 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑 (EC:GBL=30:70(體積比))(1.0 g) 量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃 (2 mL) 後，以與實施例 9 相同之方法製作電解質膜。

[實施例 13]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作(B4)>

將 PVdF-HFP 之 10 質量%四氫呋喃溶液(2.5 g)、上述(B2-1)中所得之 PAA-Li(0.092 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.10 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑(EC:GBL=30:70(體積比))(1.0 g)量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃(2 mL)後，以與實施例9相同之方法製作電解質膜。

[實施例 14]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作(B5)>

將 PVdF-HFP 之 10 質量%四氫呋喃溶液(2.5 g)、上述(B2-1)中所得之 PAA-Li(0.10 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.18 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑(EC:GBL=30:70(體積比))(1.0 g)量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃(2 mL)後，以與實施例9相同之方法製作電解質膜。

[實施例 15]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作(B6)>

將 PVdF-HFP 之 10 質量%四氫呋喃溶液(2.0 g)、上述(B2-1)中所得之 PAA-Li(0.088 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.24 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑(EC:GBL=30:70(體積比))(0.8 g)量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃(2 mL)後，以與實施例9相同之方法製作電解質膜。

[實施例 16]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之凝膠電解質膜之製作(B7)>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% 四氫呋喃溶液 (2.0 g)、上述 (B2-1) 中所得之 PAA-Li (0.098 g)、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.36 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑 (EC:GBL=30:70(體積比))(0.8 g) 量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃 (2 mL) 後，以與實施例 9 相同之方法製作電解質膜。

[實施例 17]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ 之凝膠電解質膜之製作>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% 四氫呋喃溶液 (2.0 g)、上述 (B2-1) 中所得之 PAA-Li (0.088 g)、 $\text{BF}_3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (0.17 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑 (EC:GBL=30:70(體積比))(1.15 g) 量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃 (2 mL) 後，以與實施例 9 相同之方法製作電解質膜。

[實施例 18]

<包含 PVdF-HFP、PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{C})_2$ 之凝膠電解質膜之製作>

將 PVdF-HFP 之 10 質量% 四氫呋喃溶液 (2.0 g)、上述 (B2-1) 中所得之 PAA-Li (0.094 g)、 $\text{BF}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{C})_2$ (0.24 g)、作為有機溶劑的 EC 及 GBL 之混合溶劑 (EC:GBL=30:70(體積比))(1.18 g) 量取至樣品瓶中，添加四氫呋喃 (2 mL) 後，以與實施例 9 相同之方法製作電解質膜。

(4) 電解質膜之離子傳導度之測定

將上述所得之電解質膜以放入開有內徑5 mm之孔的間隔物之方式切下特定大小，將該等藉由不鏽鋼板夾持而組入單元。繼而，將單元與複交流阻抗測定裝置連接，根據Nyquist圖測定電阻值。此時將單元放入設定為80℃之恆溫槽中使電解質與不鏽鋼板溶合後，降低溫度，測定特定溫度下之電阻值。各溫度下之電阻值係於各溫度下將單元保持30分鐘後進行測定。繼而，根據所得之電阻值，依據下述式(I)，算出電解質膜之離子傳導度(σ)(S/cm)。將實施例8~18及比較例4及5中之電解質膜之離子傳導度示於表2。

$$\sigma = l/s \cdot R \quad \dots (I)$$

(式中， l 表示試料(電解質膜)之厚度(cm)； s 表示試料(電解質膜)之面積(cm^2)； R 表示電阻值(Ω)。)

(5)電解質膜之鋰離子之遷移數(t_+)之測定

藉由直流分極測定與複阻抗測定之併用，而求出上述所得之電解質膜之鋰離子之遷移數。

即，將電解質膜以放入開有內徑16 mm之孔的間隔物之方式切下特定大小，將該等藉由Li板夾持而組入單元。繼而，將單元與複交流阻抗測定裝置連接，將單元放入至設定為60℃之恆溫槽中1小時後，將溫度變更為25℃，放置1小時以上後開始測定。測定法如以下所述。首先，進行複阻抗測定，估計電阻值(以下簡記為 R_0)。然後，進行直流分極測定，確認電流值為恆定(以下，將初始電流值簡記為 I_0 ，將恆定時之電流值簡記為 I_s)後，再次進行複阻抗測定，並估計電阻值(以下簡記為 R_s)。繼而，根據下述式(II)

所示之Evans式算出鋰離子之遷移數。將實施例8~18及比較例4及5中之電解質膜之鋰離子之遷移數(t_+)示於表7。

$$t_+=I_s(\Delta V-I_0 \cdot R_0)/I_0(\Delta V-I_s \cdot R_s) \cdot \cdot \cdot (II)$$

(式中， ΔV 表示施加電壓； R_0 、 R_s 、 I_0 、 I_s 與上述相同。)

[表 6]

	[(A)+(D)]:(C) (質量比)	(B)/Li (莫耳比)
實施例8	50:50	1.0
實施例9	20:80	0.5
實施例10	20:80	0.5
實施例11	25:75	0.1
實施例12	25:75	0.2
實施例13	26:74	0.6
實施例14	26:74	1.0
實施例15	27:73	1.5
實施例16	27:73	2.0
實施例17	20:80	1.0
實施例18	20:80	1.0
比較例4	50:50	0
比較例5	20:80	0

[表 7]

	離子傳導度(σ) (mS/cm)		鋰離子之遷移數 (t_+)
	30℃	20℃	25℃
實施例8	0.57	0.53	0.77
實施例9	2.03	1.78	0.80
實施例10	2.13	1.90	0.66
實施例11	0.23	0.19	0.78
實施例12	0.95	0.86	0.76
實施例13	1.49	1.31	0.81
實施例14	1.13	0.94	0.84
實施例15	0.59	0.53	0.96
實施例16	0.80	0.51	0.87
實施例17	1.32	1.15	0.54
實施例18	1.83	1.63	0.91
比較例4	0.0007	0.0005	0.05
比較例5	0.013	0.0095	0.72

根據實施例8可確認：若於基質聚合物中調配PAA-Li、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 及有機溶劑，則於電解質膜中可實現較高之離子傳導度與鋰離子之遷移數。並且，根據實施例9~17可確認：以各種調配成分之組合及調配比率，可與實施例8同樣地實現較高之離子傳導度與鋰離子之遷移數。又，根據比較例4可確認：由於欠缺 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ，而導致離子傳導度更大地降低。推測其原因係：PAA-Li無法充分解離。比較例5亦與比較例4同樣，離子傳導度較大地降低。

[產業上之可利用性]

本發明可用於鋰離子二次電池之領域。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之鋰離子二次電池之一實施形態之圖。

【主要元件符號說明】

- 1 鋰離子二次電池
- 11 正極
- 12 電解質膜
- 13 負極
- 14 盒體
- 15 絕緣性墊片
- 16 蓋

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100137775

※ 申請日： 100.10.18

※IPC 分類：H01M 10/525

2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子二次電池

LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

10/526 2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係一種鋰離子二次電池，其特徵在於：其係於能可逆地導入及釋放鋰離子之正極及負極間配置有電解質膜者，且上述電解質膜係使用調配有(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑而成之電解質而得者。

三、英文發明摘要：

A lithium-ion secondary battery in which an electrolyte film is arranged between a cathode and an electrode capable of introducing and releasing reversibly lithium ion, the electrolyte film is obtained by using an electrolyte containing (A) polyanion type lithium salt, (B) boron compound and (C) organic solvent.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池，其特徵在於：其係於能可逆地導入及釋放鋰離子之正極及負極間配置有電解質膜者，且上述電解質膜係使用調配有(A)聚陰離子型鋰鹽、(B)硼化合物及(C)有機溶劑而成之電解質而得者。
2. 如請求項1之鋰離子二次電池，其中上述(B)硼化合物為選自由三氟化硼烷醚錯合物及三氟化硼醇錯合物所組成之群中之一種以上。
3. 如請求項1之鋰離子二次電池，其中上述(A)聚陰離子型鋰鹽為選自由聚羧酸鋰鹽及聚磺酸鋰鹽所組成之群中之一種以上。
4. 如請求項2之鋰離子二次電池，其中上述(A)聚陰離子型鋰鹽為選自由聚羧酸鋰鹽及聚磺酸鋰鹽所組成之群中之一種以上。
5. 如請求項1至4中任一項之鋰離子二次電池，其中上述電解質係進而調配(D)基質聚合物而成。
6. 如請求項1至4中任一項之鋰離子二次電池，其中上述(D)基質聚合物為選自由聚醚系聚合物、氟系聚合物、聚丙烯酸系聚合物、聚丙烯腈、聚磷腈及聚矽氧烷所組成之群中之一種以上。
7. 如請求項1至4中任一項之鋰離子二次電池，其中上述(C)有機溶劑為選自由碳酸酯化合物、內酯化合物及醚化合物所組成之群中之一種以上。

八、圖式：

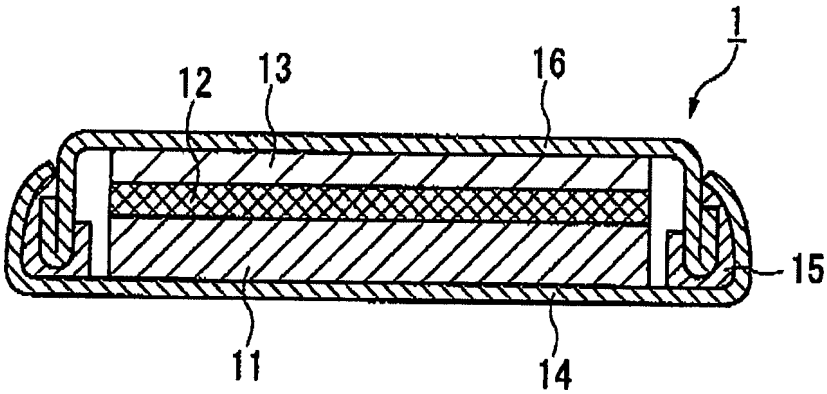


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	鋰離子二次電池
11	正極
12	電解質膜
13	負極
14	盒體
15	絕緣性墊片
16	蓋

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)